

16 B 44
(13 F 15)

特 許 公 報

特許出願公告
昭39-27230
公告 昭39.11.28
(全3頁)

ペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンの製造法

特 願 昭 38-2000
出 願 日 昭 38.1.22
発 明 者 尾上史郎
岩国市大字室の木2600
同 大久保正道
同 所
同 池田健郎
同 所
同 西久保寿彦
同 所
出 願 人 山陽パルプ株式会社
東京都千代田区丸の内1の2
代 表 者 難波経一
代 理 人 弁理士 神谷和一

発明の詳細な説明

本発明はペンタエリスリトールを少量の無水酢酸の存在下において、直接塩化水素ガスで塩素化を行なうことにより、ペンタエリスリトール・トリクロルヒドリン（少量のモノアセテートを含む）を製造する方法に係るものである。

ペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンおよびそのモノアセテートは有機合成化学上重要な中間体であり、特にそのアルカリとの反応で製造される3,3-ビス（クロルメチル）オクセタンは有用なポリマーを与えるので注目されている。

従来、工業的有利なペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンまたはそのモノアセテートの製造法としては次のような方法がある。

- 1 ペンタエリスリトールをアセチル化してペンタエリスリトール・テトラアセテートを製造し、これを塩化亜鉛等のフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に高温で塩化水素ガスを作用させてペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンのモノアセテートを製造する方法で、反応中テトラアセテート1モルから3モルの酢酸を脱離回収するものである（米国特許第2794027号）。
- 2 ペンタエリスリトールの酢酸溶液をフリーデル・クラフツ型触媒の存在下で前記同様に塩素化を行ない、ペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンのモノアセテートを得る方法で、前記1の方法が2段反応であるに対し、テトラアセテートを經由するも1段反応で

ある点が優れている。しかし、この場合も過剰の酢酸ならびに反応中脱離する酢酸は塩酸水溶液との混合物として回収される（英国特許第765528号、米国特許第2827480号、同第2816912号）。

- 3 前記2の方法に準じフリーデル・クラフツ型触媒なしに、高温・加圧下で塩素化を行なうか、ベンゼン等の不活性有機媒体共存下で塩素化を行なう方法で、前者は加圧装置を必要とするほか操作上および収率の面で問題があり、後者は高価な有機媒体を使用するので製造装置、経済面等に多くの問題がある。（英国特許第764664号）。

本発明者らは、一連の多価アルコール類の塩素化反応を研究中、たまたまペンタエリスリトールの塩化水素ガスによる塩素化について従来の方法を追試検討した結果次のような事実を見出した。

イ 塩化亜鉛等のフリーデル・クラフツ型触媒は、ペンタエリスリトールの塩素化触媒として有効ではなく、ペンタエリスリトールのアルコール基がアセチル基で保護されていない場合は、これをエーテル化される副反応を促進するので、むしろ負の効果を持っている。従つて、前記2の方法で酢酸添加量をペンタエリスリトールに対し4モル当量以下に減少していくと急激に収率の低下をもたらす。すなわち、この触媒はペンタエリスリトール・テトラアセテートのアセチル基と塩化水素とのエステル交換触媒としてのみ有効であること。

ロ 前記イの発見にもとづき、前記のような触媒なしにペンタエリスリトールの酢酸溶液に高温で塩化水素ガスを作用させて塩素化を行なうとき、ペンタエリスリトールに対し4モル当量以上の酢酸が存在すると、テトラアセテートが生成し、これが安定なため塩素化は困難である。しかし、酢酸添加量を4モル当量以下に減少して行くと塩素化反応は徐々に容易に進行するようになるが、収率が低いこと。

ハ 前記ロの酢酸の代りに無水酢酸を使用すると、ペンタエリスリトールに対し2モル当量以上では塩素化はかえつて進行しにくい。0.5モル当量以下では塩素化は非常に容易に進行し、かつ高収率でペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンとそのモノアセテートの混合物が得られること、および無水酢酸添加量を触媒量程度に少なく（0.03モル当量）しても、急激な収率低下は見られないこと。

本発明は上記発見に基くもので、ペンタエリスリトールに対し、0.03モル当量以上0.5モル当量以下の無

水酢酸を添加し、これに乾燥塩化水素ガス(3モル当量以上)を170~200℃の温度で作用させて塩素化を行ないペンタエリスリトール・トリクロロヒドリン(少量のモノアセテートを含む)を製造するものである。

以下本発明をさらに説明するに、無水酢酸の添加量は、対ペンタエリスリトール2モル当量以上では反応は進みにくく、反応時間の延長、収率の低下を来し、また、0.03モル当量以下では急激に収率が低下し、塩素化反応よりもエーテル化(いわゆるハルツ化)が優勢となるので0.03~0.5モル当量とするが、反応速度、収率共に高い好適添加量は0.25から0.5モル当量付近である。0.5モル当量を超えると次第に反応速度が低下する。また、反応温度は170~200℃で、最適には約175~190℃である。これは、200℃以上とするも効果はさしてなく、また170℃以下では反応が進みにくく、反応時間の延長を来すからである。

本発明は前述のように、ペンタエリスリトールからペンタエリスリトール・トリクロロヒドリンを1段反応にて得る方法であるが、従来公知の1段法、たとえば2に記載した諸方法とはその製法ならびに得られる最終目的物において著しく異なるものであり、種々の卓越した効果をもつものである。すなわち、2の諸方法はいずれもフリーデルクラフツ型触媒を使用するのに反し、本発明はこれを用いず、また、従来法においては、添加酢酸が対ペンタエリスリトール4モル当量以下では反応速度ならびに収率が急激に低下するのに対し、本発明では使用無水酢酸量は、0.03~0.5モル当量好ましくは0.25~0.5モル当量という少量であり、上記従来法対応の無水酢酸2モル当量(酢酸4モル当量)では、逆に反応速度と収率が極めて悪化することである。この事實は、従来法では多量の酢酸が一旦ペンタエリスリトールのテトラアセテートを構成するのに反し、本発明の方法においては無水酢酸が単に触媒的に作用し、フリーデル・クラフツ型触媒によるエステル交換作用を要しないゆえと思われる。このように、本発明における無水酢酸使用量の少ないことは、単に反応機構において従来法の1、2などと異なるのみでなく、その取得物においても相違し、上記従来法かペンタエリスリトール・トリクロロヒドリン・モノアセテートを得るのに対し、本発明の方法においてはトリクロロヒドリンが大部分であつて、そのモノアセテートは微量混在するだけである。次に本発明法においては、使用した少量の無水酢酸の回収は無意味乃至不必要であるのに対し、前記従来法では多量の酢酸を用いるゆえこれを回収せねばならず、両者における相違は工業的実施の場合において必要施設、操作、原価等に著しい優劣を来す。

なお、ペンタエリスリトール・トリクロロヒドリンまたはそのモノアセテートにアルカリを作用させて3、3

ービス(クロルメチル)オクセタンを合成する場合、原料が上記従来法により得られるモノアセテートの場合は、アルカリの使用量が2モル当量であるのに反し、本発明の方法により得られるものを用いるときは、その大部分がペンタエリスリトール・トリクロロヒドリンであるため、使用するアルカリの量は1モル当量と少量で済むことも利点の1である。さらに本発明においては有機溶媒を必要としないで、しかも常圧下で実施できるので、3に記載したベンゼンなどの不活性媒体を用い加圧下で塩素化を行なう方法とは本質的に異り、その工業的効果の優秀なことは説明を要せず明瞭であらう。

これを要するに本発明のペンタエリスリトール・トリクロロヒドリン製造法は、少量の無水酢酸を塩化水素と共に用い、比較的低温で常圧下1段階プロセスにて反応を行ない、廃酢酸の回収を必要としない工業的有利な方法であつて、連続操業も容易な方法である。

実施例 1

ペンタエリスリトール136gに無水酢酸5.1g(ペンタエリスリトールに対し0.5モル当量)を添加し、これに乾燥塩化水素ガスを通しながら徐々に加温溶解させ、175~185℃で8時間、塩化水素ガスによる塩素化を行なう。全塩化水素ガス通気量は約330g(ペンタエリスリトールに対し、9モル当量)であつた。なお、塩化水素ガスは反応容器下部より通気し、副生する水は塩酸溶液として上部より回収するようにした。

残留反応生成物は淡黄色を呈し、これを蒸留して沸点100~115℃/4mmHgの無色透明な液187gを得た。このものは冷却すると固相と液相の混合物となる。

本混合物の分析値は次のごとくであつた。

ペンタエリスリトール・トリクロロヒドリン	59%
そのモノアセテート	41%

この分析値からペンタエリスリトールに対するトリクロロ化収率を求めると8.9%である。

実施例 2

ペンタエリスリトール136gに無水酢酸25.5g(ペンタエリスリトールに対し0.25モル当量)を添加し、反応温度180~185℃で10時間前記実施例1と同様の反応を行ない、沸点101~110℃/6mmHgの留分163gを得た。この留分はほとんど固化する。

本留分の分析値は次のごとくであつた。

ペンタエリスリトール・トリクロロヒドリン	8.9%
それらのモノアセテート	1.1%

この分析値からトリクロロ化収率を求めると8.3%である。

実施例 3

ペンタエリスリトール136gに無水酢酸5.1g(ペンタエリスリトールに対し0.05モル当量)を添加し、反応温度180~190℃で12時間、前記実施例1と同様の

塩素化反応を行ない、沸点 101 ~ 110 °C / 6 mmHg の留分 144 g を得た。

この留分は完全に固化し、ペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンのモノアセテートは微量であつた。収率 75 %。

特許請求の範囲

1 ペンタエリスリトールを 0.03 モル以上 0.5 モル当量以下の無水酢酸の存在下に温度 170 ~ 200 °C の下において塩化水素ガスを作用させてペンタエリスリトール・トリクロルヒドリンを製造する方法。